

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
26. Juni 2003 (26.06.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/051595 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **B29B 7/60**,
B29C 47/10, C08J 3/00

[DE/DE]; Bahlenstr. 168, 40589 Düsseldorf (DE).
HOFFMANN, Sandra [DE/DE]; Oststrasse 59, 40210
Düsseldorf (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/13781

(22) Internationales Anmeldedatum:
5. Dezember 2002 (05.12.2002)

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AU, BR, CA, CN, DZ,
HU, ID, IL, IN, JP, KR, MX, PL, RO, RU, SG, UA, US,
ZA.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,
IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR).

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101 61 657.0 14. Dezember 2001 (14.12.2001) DE

Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht
— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT
AUF AKTIEN** [DE/DE]; Henkelstr. 67, 40589 Düsseldorf
(DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **RÄHSE, Wilfried**

(54) Title: IN-LINE BLENDING AND SHAPING OF WATER-SOLUBLE POLYMERS

(54) Bezeichnung: INLINE-BLENDEN UND FORMGEBEN WASSERLÖSLICHER POLYMERE

(57) Abstract: The invention relates to methods for producing polymer compounds and to moulded parts that are produced from the latter, which do not require any additional commercial equipment and further investment, as they are not based on the conventionally marketed blends of water-soluble polymers, but on the polymer raw materials. Said methods comprise the following steps: melting of the water-soluble polymers and the addition of a plasticizer or plasticizers and optionally an additive or additives, whereby the blending is carried out in an extruder.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung von Polymercompounds und Formteilen daraus, die keiner zusätzlichen apparatetechnischen Ausrüstung und keiner weiteren Investitionen bedürfen, da sie nicht von handelsüblichen Blends aus wasserlöslichen Polymeren, sondern direkt von den Polymeren Rohstoffen ausgehen, umfassen die Schritte des Aufschmelzens wasserlöslicher Polymere sowie das Versetzen mit Weichmacher(n) und gegebenenfalls Additiv(en), wobei das Blenden in einem Extruder erfolgt.

WO 03/051595 A1

„Inline-Blenden und -Formgeben wasserlöslicher Polymere“

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von thermoplastisch gut formbaren Polymercompounds aus wasserlöslichen Polymeren sowie ein Verfahren zu Herstellung von Formteilen aus wasserlöslichen Polymeren, insbesondere aus Polyvinylalkohol (PVAL).

Viele Kunststoffe, so auch die wasserlöslichen Thermoplaste wie Polyvinylalkohol, lassen sich nur unter Schwierigkeit aufschmelzen und verformen, weil bereits am Schmelzpunkt die Depolymerisation (thermischer Abbau) einsetzt. Beim Polyvinylalkohol wird durch Energiezufuhr, insbesondere bei Temperaturen oberhalb von 180°C, vorzugsweise innerhalb einer Polymerkette, aber auch zwischen den Ketten (intermolekular) Wasser abgespalten, was zu einer (teilweisen) Vernetzung des Polymers führt, die mit unerwünschten Eigenschaftsveränderungen einhergeht.

Dieser Prozess kann durch Zusätze verhindert werden, indem das Polymer so aufbereitet wird, daß sein thermischer Erweichungsbereich unter den Zersetzungsbereich gebracht wird. Über die Zusätze lässt sich auch das Fließverhalten der Schmelzen steuern. Solche Zusätze, die im wesentlichen die Funktion eines externen Weichmachers erfüllen, müssen dabei möglichst homogen in das Polymer eingearbeitet werden. Bei den wasserlöslichen Polymeren sind die Voraussetzungen für eine homogene Einarbeitung besonders schlecht, da diese Polymere oft sehr feinteilig und Korngrößenuneinheitlich vorliegen. Um extrudierfähiges Material zu erhalten, wurden früher PVAL-Pulver ausgebreitet, mit Weichmachern besprüht und mehrere Wochen „reifen“ gelassen. Durch die unterschiedlichen Massen/Oberflächenverhältnisse der einzelnen Partikelgrößenfraktionen war der Weichmachergehalt dieser Produkte uneinheitlich, was zu Verarbeitungsschwierigkeiten bei der Extrusion führte, da auch der Wärmeübergang im Extruder mit dem Weichmachergehalt variierte.

Heutzutage werden PVAL-Pulver in kühl- oder heizbaren Zwangsmischern, wie sie auch bei der PVC-cold dry blend Herstellung eingesetzt werden, mit Weichmachern und weiteren Zuschlagstoffen versetzt und binnen 20 bis 30 Minuten bei 50°C zu einem

Polymerblend verarbeitet, das nachfolgend verpackt und nahezu unbeschränkt gelagert werden kann. Alternativ hierzu kann eine direkte Weiterverarbeitung erfolgen, indem die Blends, aus denen die Spritzguß-, Blas- und Tiefzieh-Formkörper sowie Folien hergestellt werden, nach ihrer Herstellung direkt einem Formgebungsprozeß, beispielsweise einer Blasformung oder dem Spritzgießen, zugeführt werden. In diesen Fällen ist jedoch einerseits zur Herstellung der Blends und andererseits für den Formgebungsprozeß jeweils ein Aggregat vonnöten, was die Investitions- und Anlagekosten deutlich erhöht.

Der vorliegenden Erfindung lag nun die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Polymerblends bereitzustellen, das keiner zusätzlichen apparatetechnischen Ausrüstung und damit keiner weiteren Investitionen bedarf. Verarbeiter handelsüblicher Blends aus wasserlöslichen Polymeren sollten mit Hilfe ihres eigenen Maschinenparks in die Lage versetzt werden, statt der kostenintensiven Polymerblends direkt von den polymeren Rohstoffen ausgehen zu können.

Es wurde nun gefunden, daß man nicht auf handelsübliche Polymerblends zurückgreifen muß, sondern Teile der Maschine für die formgebende Verarbeitung so modifizieren kann, daß die wasserlöslichen Polymere ohne zusätzliche Anlagenteile zu den weiterverarbeitbaren Polymerblends verarbeitet werden können.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist in einer ersten Ausführungsform ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Polymercompounds aus wasserlöslichen Polymeren, bei dem zunächst wasserlösliche(s) Polymer(e) als reines Polymerpulver und/oder -granulat und gegebenenfalls Additiv(e) in einen Extruder eingezo-gen wird/werden, im nächsten Schritt in einem nachfolgenden Extruderblock mit Weichmacher(n) sowie gegebenenfalls weiterem/n Additiv(en) per separater Zudosierung versetzt („geblendet“) werden, wobei das Blenden (Mischen) gemeinsam mit dem Compoundieren (Homogenisieren/ Thermoplastifizieren) in einem Extruder erfolgt.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann direkt im Extruder der Maschine für eine spätere formgebende Verarbeitung durchgeführt werden. Damit braucht weder der Apparatemark ergänzt werden, noch muß der Hersteller von Formteilen bzw. Halbzeug auf

handelsübliche Polymerblends zurückgreifen. Vielmehr kann im erfindungsgemäßen Verfahren direkt von den wasserlöslichen Polymeren ausgegangen werden, ohne daß in einem vorherigen Schritt in separaten Apparaten eine Verarbeitung zu weichgemachten Polymerblends erfolgen muß. Dies senkt die Rohstoffkosten, da kein teures Polymerblend gekauft werden muß bzw. senkt die Herstellungskosten, da keine zusätzliche zweite Herstellungseinheit für die Herstellung der Blends benötigt wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist damit äußerst flexibel in der Anwendung. Da jeder formgebende Verarbeitungsprozeß für wasserlösliche Polymerblends einen Extruder für die Bereitstellung eines auszuformenden Schmelzstranges beinhaltet, kann somit jeder formgebende Verarbeitungsprozeß durch Modifikation des Extruders bzw. Modifikation der Betriebsweise des Extruders direkt auch zur Herstellung von Polymerblends genutzt werden.

Im Rahmen der vorliegenden Anmeldung kennzeichnet der Begriff „reines Polymerpulver und/oder –granulat“ die technisch verfügbaren Qualitäten der entsprechenden Polymere, bezieht sich also nicht auf „Reinheit“ im chemischen Sinne. „Rein“ bedeutet daher im Rahmen der vorliegenden Anmeldung, daß die entsprechenden Polymere in noch nicht geblendeter und/oder compoundierter Form vorliegen, sondern als Polymer-Handelsform ohne weitere absichtlich hinzugefügte eigenschaftsverändernde Zusätze.

Unabhängig von der späteren Verarbeitung der aus dem Extruder austretenden Polymerblends erfolgt im erfindungsgemäßen Verfahren eine Verarbeitung von Polymer(en) und Weichmacher(n) sowie gegebenenfalls Additiv(en) zu gut verarbeitbaren Polymerblends in einem Extruder, vorzugsweise im Extruder der Maschine für die formgebende Verarbeitung. Hierzu ist der Extruder modifiziert, um die Zugabe von Weichmacher(n) bzw. weiteren Additiven während des Extrusionsvorgangs zu ermöglichen.

Nachstehend werden bevorzugte Varianten des erfindungsgemäßen Verfahrens beschrieben. Dabei wird auf relative Begriffe zur Kennzeichnung bestimmter Bereiche des Extruders zurückgegriffen. Während der Begriff „Extruderkopf“ den Teil des Extruders kennzeichnet, aus dem das Polymerblend austritt, wird der Begriff „vorderer Teil des Extruders“ nachfolgend für den Materialeinzugsteil, d.h. das dem Extruderkopf

am weitesten entfernt liegende Ende des Extruders, gebraucht. Dies ist unmittelbar einsichtig, wenn man den Materialstrom durch den Extruder als Basis für die Begriffe „vorn“ und „hinten“ nimmt, wodurch in dieser Terminologie der Extruderkopf das „hinterste Ende“ des Extruders darstellt. Da sich der Begriff „Extruderkopf“ aber in der Fachsprache durchgesetzt hat, wird er auch in dieser Anmeldung verwendet.

Erfindungsgemäß vorteilhaft ist es, wenn das reine wasserlösliche Polymer zunächst ohne Zusatz von Weichmacher(n) in den Extruder gelangt. Hierzu wird es am vorderen Ende des Extruders eingezogen. In diesem Bereich können dem Polymergranulat gegebenenfalls Additive zugemischt werden, wobei die Zugabe von Additiven an dieser Stelle nur dann bevorzugt ist, wenn diese in fester Form vorliegen. Die „Fütterung“ des Extruders mit dem Polymergranulat sowie gegebenenfalls festen Additiven erfolgt über eine Dosiervorrichtung, beispielsweise über eine Vibrationsrinne mit Gewichtsdosierung oder über eine Dosierschnecke. Da die Lieferform der wasserlöslichen Polymere zumeist ein Granulat ist, ist es bevorzugt, daß der vordere Abschnitt des Extruders (d.h. die Schneckenform) so ausgestaltet ist, daß zunächst eine Förderung und/oder leichte Knetung und/oder Mischung und/oder Entlüftung erfolgt. Dabei können die einzelnen Operationen in der Reihenfolge variieren. Bevorzugte Extruder sind so ausgestaltet, daß das Polymergranulat zunächst eingezogen, gefördert, leicht geknetet und entlüftet wird. Eine weitere, bevorzugte Schneckenkonfiguration sieht einen Einzug, die nachfolgende Förderung und Entlüftung vor, d.h. verzichtet auf das leichte Kneten. Im Anschluß an diese Operationen erfolgt vorzugsweise die Zugabe des/der Weichmacher(s), vorzugsweise in flüssiger Form. Diese Zugabe erfolgt zwischen Einzugsbereich und Extruderkopf und liegt vorzugsweise innerhalb des vorderen Abschnitts, d.h. auf der vorderen Hälfte der gesamten Extruderlänge. Alternativ kann auch das mittlere Extruderdrittel als Ort für diese Zugabe bevorzugt sein. Nach der Zugabe des/der Weichmacher(s) ist eine starke Knetung zur intensiven Durchmischung der Komponenten bevorzugt. Diese erfolgt vorzugsweise unter gleichzeitiger Förderung, an die sich eine Entgasung anschließen kann, aber nicht muß. Im letzten Extruderdrittel (oder alternativ in der hinteren Extruderhälfte) wird vorzugsweise nur noch gefördert, verdichtet, geknetet und gegebenenfalls entgast, bevor am Extruderkopf das Polymerblend ausgetragen wird.

Zusammenfassend sind bevorzugte erfindungsgemäße Verfahren dadurch gekennzeichnet, daß der Extruder einen vorderen Abschnitt zum Blenden/Compoundieren, umfassend Elemente zum Einziehen und/oder zum Fördern und/oder zum Kneten und/oder zum Mischen und/oder zum Flüssig- und/oder Festdosieren von weiterer/n Komponente(n) und/oder zur Entgasung und/oder zur Vermahlung, sowie einen hinteren Abschnitt zum Fördern und/oder Verdichten zur formgebenden Verarbeitung, vorzugsweise durch eine Düse, umfaßt.

Ganz allgemein gesprochen sind erfindungsgemäße Verfahren bevorzugt, bei denen die Zugabe der wasserlöslichen Polymere sowie gegebenenfalls von Additiv(en), vorzugsweise in fester Form, im Eingangsbereich des Extruders erfolgt und die Weichmacher und/oder weitere Additive dem Extrusionsraum an einem weiter in Kopfnähe liegenden Apparateteil, bei gegenüber dem Einzugsbereich erhöhter Temperatur, vorzugsweise per flüssiger Dosierung, zugeführt werden.

Als Extruder in der Maschine zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens können sämtliche handelsüblichen Apparate eingesetzt werden. Neben den Einschneckenextrudern bieten sich insbesondere Zweisneckenextruder an, wobei die beiden Schnecken gleich- oder gegenläufigen Drehsinn haben können. Hier sind wiederum Gleichläufer bevorzugt. Lediglich beispielhaft sei für einen solchen Apparat der Zweisneckenextruder MIC-27 der Fa. Leistritz genannt. Verfahren, bei denen als Extruder ein Zweisneckenextruder eingesetzt wird, sind erfindungsgemäß bevorzugt.

Die Extruderzylinder lassen sich temperieren, wobei bevorzugte erfindungsgemäße Verfahren dadurch gekennzeichnet sind, daß die Temperatur des Extruders 60 bis 250°C, vorzugsweise 80 bis 220°C, besonders bevorzugt 100 bis 200°C, weiter bevorzugt 120 bis 190°C und insbesondere 130 bis 170°C beträgt.

Das den Extruder verlassende Polymerblend setzt sich aus einem oder mehreren wasserlöslichen Polymeren, einem oder mehreren Weichmachern sowie gegebenenfalls einem oder mehreren Additiven zusammen, die je nach gewünschtem weiteren Anwendungszweck in Art und Mengenanteil variieren. Üblicherweise liegt der Anteil an wasserlöslichen Polymeren in den Polymerblends bei 60 bis 99 Gew.-%, so daß bevorzugte erfindungsgemäße Verfahren dadurch gekennzeichnet sind, daß – bezogen

auf das Endprodukt – 60 bis 99 Gew.-% wasserlösliche(s) Polymer(e) mit 1 bis 35 Gew.-% Weichmacher(n) sowie 0 bis 50 Gew.-% weiteren Additiven geblendet werden.

In bevorzugten erfindungsgemäßen Verfahren liegen die Mengenanteile der einzelnen Komponenten im Polymerblend innerhalb engerer Grenzen. Hier sind erfindungsgemäße Verfahren bevorzugt, bei denen – bezogen auf das Endprodukt – 65 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 70 bis 92,5 Gew.-%, besonders bevorzugt 75 bis 91 Gew.-% und insbesondere 80 bis 89 Gew.-% wasserlösliche(s) Polymer(e) geblendet werden.

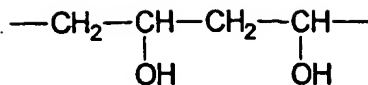
Bezogen auf den bzw. die Weichmacher sind erfindungsgemäße Verfahren bevorzugt, bei denen – bezogen auf das Endprodukt – 1 bis 35 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 8 bis 25 Gew.-% und insbesondere 10 bis 20 Gew.-%, Weichmacher verblendet werden.

Nicht zuletzt sind – im Hinblick auf den Gehalt an Additiven im Polymerblend – erfindungsgemäße Verfahren bevorzugt, bei denen – bezogen auf das Endprodukt – 0 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 15 Gew.-% und insbesondere 1,5 bis 9 Gew.-% weitere Additive verblendet werden.

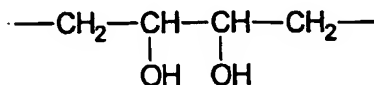
Es folgt eine Beschreibung bevorzugter Substanzen aus den einzelnen vorstehend genannten Gruppen, die lediglich beispielhaft und nicht als einschränkend zu verstehen ist.

Als Ausgangsmaterial für die Polymerblends kommen alle aus dem Stand der Technik bekannten wasserlöslichen Polymere in Betracht, wobei bevorzugte erfindungsgemäße Verfahren dadurch gekennzeichnet sind, daß als wasserlösliche(s) Polymer(e), ein oder mehrerer Materialien aus der Gruppe (gegebenenfalls acetalisierter) Polyvinylalkohol (PVAL) und/oder PVAL-Copolymere, Polyvinylpyrrolidon, Polyethylenoxid, Polyethylenglykol, Gelatine, Cellulose und deren Derivate und/oder Copolymere sowie deren Mischungen, eingesetzt wird/werden.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind Polyvinylalkohole als wasserlösliche Polymere besonders bevorzugt. „Polyvinylalkohole“ (Kurzzeichen PVAL, gelegentlich auch PVOH) ist dabei die Bezeichnung für Polymere der allgemeinen Struktur



die in geringen Anteilen (ca. 2%) auch Struktureinheiten des Typs



enthalten.

Handelsübliche Polyvinylalkohole, die als weiß-gelbliche Pulver oder Granulate mit Polymerisationsgraden im Bereich von ca. 100 bis 2500 (Molmassen von ca. 4000 bis 100.000 g/mol) angeboten werden, haben Hydrolysegrade von 98–99 bzw. 87–89 Mol-%, enthalten also noch einen Restgehalt an Acetyl-Gruppen. Charakterisiert werden die Polyvinylalkohole von Seiten der Hersteller durch Angabe des Polymerisationsgrades des Ausgangspolymeren, des Hydrolysegrades, der Verseifungszahl bzw. der Lösungsviskosität.

Polyvinylalkohole sind abhängig vom Hydrolysegrad löslich in Wasser und wenigen stark polaren organischen Lösungsmitteln (Formamid, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid); von (chlorierten) Kohlenwasserstoffen, Estern, Fetten und Ölen werden sie nicht angegriffen. Polyvinylalkohole werden als toxikologisch unbedenklich eingestuft und sind biologisch zumindest teilweise abbaubar. Die Wasserlöslichkeit kann man durch Nachbehandlung mit Aldehyden (Acetalisierung), durch Komplexierung mit Ni- oder Cu-Salzen oder durch Behandlung mit Dichromaten, Borsäure od. Borax verringern. Polyvinylalkohol ist weitgehend undurchdringlich für Gase wie Sauerstoff, Stickstoff, Helium, Wasserstoff, Kohlendioxid, läßt jedoch Wasserdampf hindurchtreten.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte Verfahren sind dadurch gekennzeichnet, daß als wasserlösliche Polymere Polyvinylalkohole und/oder PVAL-Copolymere eingesetzt werden, deren Hydrolysegrad 70 bis 100 Mol-%, vorzugsweise 80 bis 90 Mol-%, besonders bevorzugt 81 bis 89 Mol-% und insbesondere 82 bis 88 Mol-% beträgt.

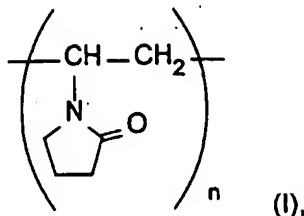
Vorzugsweise werden Polyvinylalkohole eines bestimmten Molekulargewichtsbereichs eingesetzt, wobei erfindungsgemäße Verfahren bevorzugt sind, bei denen als wasserlösliche Polymere Polyvinylalkohole und/oder PVAL-Copolymere eingesetzt werden, deren Molekulargewicht im Bereich von 3.500 bis 100.000 gmol^{-1} , vorzugsweise von 10.000 bis 90.000 gmol^{-1} , besonders bevorzugt von 12.000 bis 80.000 gmol^{-1} und insbesondere von 13.000 bis 70.000 gmol^{-1} liegt.

Der Polymerisationsgrad solcher bevorzugten Polyvinylalkohole liegt zwischen ungefähr 200 bis ungefähr 2100, vorzugsweise zwischen ungefähr 220 bis ungefähr 1890, besonders bevorzugt zwischen ungefähr 240 bis ungefähr 1680 und insbesondere zwischen ungefähr 260 bis ungefähr 1500.

Erfindungsgemäß bevorzugte Verfahren sind dadurch gekennzeichnet, daß als wasserlösliche Polymere Polyvinylalkohole und/oder PVAL-Copolymere eingesetzt werden, deren durchschnittlicher Polymerisationsgrad zwischen 80 und 700, vorzugsweise zwischen 150 und 400, besonders bevorzugt zwischen 180 bis 300 liegt und/oder deren Molekulargewichtsverhältnis $\text{MG}(50\%)$ zu $\text{MG}(90\%)$ zwischen 0,3 und 1, vorzugsweise zwischen 0,4 und 0,8 und insbesondere zwischen 0,45 und 0,6 liegt.

Die vorstehend beschriebenen Polyvinylalkohole sind kommerziell breit verfügbar, beispielsweise unter dem Warenzeichen Mowiol® (Clariant). Im Rahmen der vorliegenden Erfindung besonders geeignete Polyvinylalkohole sind beispielsweise Mowiol® 3-83, Mowiol® 4-88, Mowiol® 5-88 sowie Mowiol® 8-88.

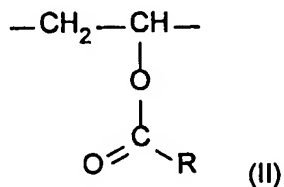
Eine weiter bevorzugte Gruppe wasserlöslicher Polymere, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren geblendet werden kann, sind die Polyvinylpyrrolidone. Diese werden beispielsweise unter der Bezeichnung Luviskol® (BASF) vertrieben. Polyvinylpyrrolidone [Poly(1-vinyl-2-pyrrolidinone)], Kurzzeichen PVP, sind Polymere der allg. Formel (I)



die durch radikalische Polymerisation von 1-Vinylpyrrolidon nach Verfahren der Lösungs- oder Suspensionspolymerisation unter Einsatz von Radikalbildnern (Peroxide, Azo-Verbindungen) als Initiatoren hergestellt werden. Die ionische Polymerisation des Monomeren liefert nur Produkte mit niedrigen Molmassen. Handelsübliche Polyvinylpyrrolidone haben Molmassen im Bereich von ca. 2500–750000 g/mol, die über die Angabe der K-Werte charakterisiert werden und – K-Wert-abhängig – Glasübergangstemperaturen von 130–175° besitzen. Sie werden als weiße, hygroskopische Pulver oder als wäßrige. Lösungen angeboten. Polyvinylpyrrolidone sind gut löslich in Wasser und einer Vielzahl von organischen Lösungsmitteln (Alkohole, Ketone, Eisessig, Chlorkohlenwasserstoffe, Phenole u.a.).

Geeignet sind auch Copolymere des Vinylpyrrolidons mit anderen Monomeren, insbesondere Vinylpyrrolidon/Vinylester-Copolymere, wie sie beispielsweise unter dem Warenzeichen Luviskol® (BASF) vertrieben werden. Luviskol® VA 64 und Luviskol® VA 73, jeweils Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymere, sind besonders bevorzugte nichtionische Polymere.

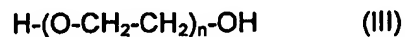
Die Vinylester-Polymere sind aus aus Vinylestern zugängliche Polymere mit der Gruppierung der Formel (II)



als charakteristischem Grundbaustein der Makromoleküle. Von diesen haben die Vinylacetat-Polymere (R = CH₃) mit Polyvinylacetaten als mit Abstand wichtigsten Vertretern die größte technische Bedeutung.

Die Polymerisation der Vinylester erfolgt radikalisch nach unterschiedlichen Verfahren (Lösungspolymerisation, Suspensionspolymerisation, Emulsionspolymerisation, Substanzpolymerisation.). Copolymere von Vinylacetat mit Vinylpyrrolidon enthalten Monomereinheiten der Formeln (I) und (II)

Weitere geeignete wasserlösliche Polymere sind die Polyethylenglykole (Polyethylenoxide), die kurz als PEG bezeichnet werden. PEG sind Polymere des Ethylenglycols, die der allgemeinen Formel (III)



genügen, wobei n Werte zwischen 5 und > 100.000 annehmen kann.

PEGs werden technisch hergestellt durch anionische Ringöffnungspolymerisation von Ethylenoxid (Oxiran) meist in Gegenwart geringer Mengen Wasser. Sie haben je nach Reaktionsführung Molmassen im Bereich von ca. 200–5 000 000 g/mol, entsprechend Polymerisationsgraden von ca. 5 bis >100 000.

Die Produkte mit Molmassen < ca. 25.000 g/mol sind bei Raumtemperatur flüssig und werden als eigentliche Polyethylenglycole, Kurzzeichen PEG, bezeichnet. D. erfindungsgemäß einsetzbaren, bei Raumtemperatur festen Polyethylenglycole werden als Polyethylenoxide, Kurzzeichen PEOX, bezeichnet. Hochmolekulare Polyethylenoxide besitzen eine äußerst niedrige Konzentration an reaktiven Hydroxy-Endgruppen und zeigen daher nur noch schwache Glykol-Eigenschaften.

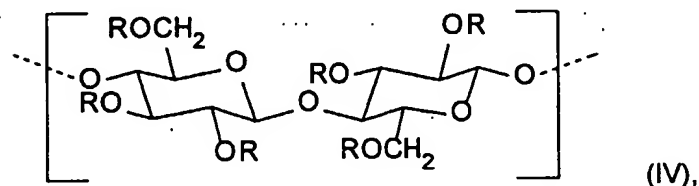
Weiter geeignet ist im erfindungsgemäßen Verfahren auch Gelatine, wobei diese vorzugsweise mit anderen Polymeren zusammen eingesetzt wird. Gelatine ist ein Polypeptid (Molmasse: ca. 15.000 bis >250.000 g/mol), das vornehmlich durch Hydrolyse des in Haut und Knochen von Tieren enthaltenen Kollagens unter sauren oder alkalischen Bedingungen gewonnen wird. Die Aminosäuren-Zusammensetzung der Gelatine entspricht weitgehend der des Kollagens, aus dem sie gewonnen wurde und variiert in Abhängigkeit von dessen Provenienz. Die Verwendung von Gelatine als wasserlösliches Hüllmaterial ist insbesondere in der Pharmazie in Form von Hart- oder Weichgelatine kapseln äußerst weit verbreitet. In Form von Folien findet Gelatine wegen

ihres im Vergleich zu den vorstehend genannten Polymeren hohen Preises nur geringe Verwendung.

Weitere für das erfindungsgemäße Verfahren geeignete wasserlösliche Polymere werden nachstehend beschrieben:

- Celluloseether, wie Hydroxypropylcellulose, Hydroxyethylcellulose und Methylhydroxypropylcellulose, wie sie beispielsweise unter den Warenzeichen Culминаl® und Benecel® (AQUALON) vertrieben werden.

Celluloseether lassen sich durch die allgemeine Formel (IV) beschreiben,



in R für H oder einen Alkyl-, Alkenyl-, Alkynyl-, Aryl- oder Alkylarylrest steht. In bevorzugten Produkten steht mindestens ein R in Formel (III) für $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-OH}$ oder $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-OH}$. Celluloseether werden technisch durch Veretherung von Alkalicellulose (z.B. mit Ethylenoxid) hergestellt. Celluloseether werden charakterisiert über den durchschnittlichen Substitutionsgrad DS bzw. den molaren Substitutionsgrad MS, die angeben, wieviele Hydroxy-Gruppen einer Anhydroglucose-Einheit der Cellulose mit dem Veretherungsreagens reagiert haben bzw. wieviel mol des Veretherungsreagens im Durchschnitt an eine Anhydroglucose-Einheit angelagert wurden. Hydroxyethylcellulosen sind ab einem DS von ca. 0,6 bzw. einem MS von ca. 1 wasserlöslich. Handelsübliche Hydroxyethyl- bzw. Hydroxypropylcellulosen haben Substitutionsgrade im Bereich von 0,85–1,35 (DS) bzw. 1,5–3 (MS). Hydroxyethyl- und -propylcellulosen werden als gelblich-weiße, geruch- und geschmacklose Pulver in stark unterschiedlichen Polymerisationsgraden vermarktet. Hydroxyethyl- und -propylcellulosen sind in kaltem und heißem Wasser sowie in einigen (wasserhaltigen) organischen Lösungsmitteln löslich, in den meisten (wasserfreien) organischen Lösungsmitteln dagegen unlöslich; ihre wäßrigen Lösungen sind relativ unempfindlich gegenüber Änderungen des pH-Werts oder Elektrolyt-Zusatz.

Weitere erfindungsgemäß geeignete Polymere sind wasserlösliche Amphopolymere. Unter dem Oberbegriff Ampho-Polymere sind amphotere Polymere, d.h. Polymere, die im Molekül sowohl freie Aminogruppen als auch freie -COOH- oder SO₃H-Gruppen enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind, zwitterionische Polymere, die im Molekül quartäre Ammoniumgruppen und -COO⁻- oder -SO₃⁻-Gruppen enthalten, und solche Polymere zusammengefaßt, die -COOH- oder SO₃H-Gruppen und quartäre Ammoniumgruppen enthalten. Ein Beispiel für ein erfindungsgemäß einsetzbares Amphopolymer ist das unter der Bezeichnung Amphomer[®] erhältliche Acrylharz, das ein Copolymer aus tert.-Butylaminoethylmethacrylat, N-(1,1,3,3-Tetramethylbutyl)acrylamid sowie zwei oder mehr Monomeren aus der Gruppe Acrylsäure, Methacrylsäure und deren einfachen Estern darstellt. Ebenfalls bevorzugte Amphopolymere setzen sich aus ungesättigten Carbonsäuren (z.B. Acryl- und Methacrylsäure), kationisch derivatisierten ungesättigten Carbonsäuren (z.B. Acrylamidopropyl-trimethyl-ammoniumchlorid) und gegebenenfalls weiteren ionischen oder nichtionogenen Monomeren zusammen, wie beispielsweise in der deutschen Offenlegungsschrift 39 29 973 und dem dort zitierten Stand der Technik zu entnehmen sind. Terpolymere von Acrylsäure, Methylacrylat und Methacrylamidopropyltrimoniumchlorid, wie sie unter der Bezeichnung Merquat[®]2001 N im Handel erhältlich sind, sind erfindungsgemäß besonders bevorzugte Ampho-Polymere. Weitere geeignete amphotere Polymere sind beispielsweise die unter den Bezeichnungen Amphomer[®] und Amphomer[®] LV-71 (DELFT NATIONAL) erhältlichen Octylacrylamid/Methylmethacrylat/tert.-Butylaminoethylmethacrylat/2-Hydroxypropyl-methacrylat-Copolymere.

Erfindungsgemäß geeignete wasserlösliche anionische Polymere sind u. a.:

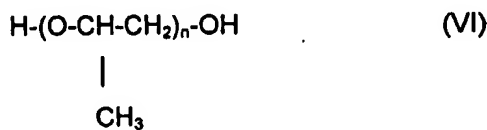
- Vinylacetat/Crotonsäure-Copolymere, wie sie beispielsweise unter den Bezeichnungen Resyn[®] (NATIONAL STARCH), Luviset[®] (BASF) und Gafset[®] (GAF) im Handel sind.

Diese Polymere weisen neben Monomereinheiten der vorstehend genannten Formel (II) auch Monomereinheiten der allgemeinen Formel (V) auf:



- Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, erhältlich beispielsweise unter dem Warenzeichen Luviflex® (BASF). Ein bevorzugtes Polymer ist das unter der Bezeichnung Luviflex® VBM-35 (BASF) erhältliche Vinylpyrrolidon/Acrylat-Terpolymere.
- Acrylsäure/Ethylacrylat/N-tert. Butylacrylamid-Terpolymere, die beispielsweise unter der Bezeichnung Ultrahold® strong (BASF) vertrieben werden.
- Pfropfpolymer aus Vinylestern, Estern von Acrylsäure oder Methacrylsäure allein oder im Gemisch, copolymerisiert mit Crotonsäure, Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Polyalkylenoxiden und/oder Polyalkylenglycolen
Solche gepfropften Polymere von Vinylestern, Estern von Acrylsäure oder Methacrylsäure allein oder im Gemisch mit anderen copolymerisierbaren Verbindungen auf Polyalkylenglycolen werden durch Polymerisation in der Hitze in homogener Phase dadurch erhalten, daß man die Polyalkylenglycole in die Monomeren der Vinylester, Ester von Acrylsäure oder Methacrylsäure, in Gegenwart von Radikalbildner einrührt.
Als geeignete Vinylester haben sich beispielsweise Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinylbenzoat und als Ester von Acrylsäure oder Methacrylsäure diejenigen, die mit aliphatischen Alkoholen mit niedrigem Molekulargewicht, also insbesondere Ethanol, Propanol, Isopropanol, 1-Butanol, 2-Butanol, 2-Methyl-1-Propanol, 2-Methyl-2-Propanol, 1-Pentanol, 2-Pentanol, 3-Pentanol, 2,2-Dimethyl-1-Propanol, 3-Methyl-1-butanol, 3-Methyl-2-butanol, 2-Methyl-2-butanol, 2-Methyl-1-Butanol, 1-Hexanol, erhältlich sind, bewährt.

Polypropylenglycole (Kurzzeichen PPG) sind Polymere des Propylenglycols, die der allgemeinen Formel VI



genügen, wobei n Werte zwischen 1 (Propylenglycol) und mehreren tausend annehmen kann. Technisch bedeutsam sind hier insbesondere Di-, Tri- und Tetrapropylenglycol, d.h. die Vertreter mit n=2, 3 und 4 in Formel VI.

Insbesondere können die auf Polyethylenglycole gepfropften Vinylacetatcopolymeren und die auf Polyethylenglycole gepfropften Polymeren von Vinylacetat und Crotonsäure eingesetzt werden.

- gepfropfte und vernetzte Copolymere aus der Copolymerisation von

- i) mindesten einem Monomeren vom nicht-ionischen Typ,
- ii) mindestens einem Monomeren vom ionischen Typ,
- iii) von Polyethylenglycol und
- iv) einem Vernetzter

Das verwendete Polyethylenglycol weist ein Molekulargewicht zwischen 200 und mehreren Millionen, vorzugsweise zwischen 300 und 30.000, auf.

Die nicht-ionischen Monomeren können von sehr unterschiedlichem Typ sein und unter diesen sind folgende bevorzugt: Vinylacetat, Vinylstearat, Vinylaurat, Vinylpropionat, Allylstearat, Allylaurat, Diethylmaleat, Allylacetat, Methylmethacrylat, Cetylvinylether, Stearylvinylether und 1-Hexen.

Die nicht-ionischen Monomeren können gleichermaßen von sehr unterschiedlichen Typen sein, wobei unter diesen besonders bevorzugt Crotonsäure, Allyloxyessigsäure, Vinylessigsäure, Maleinsäure, Acrylsäure und Methacrylsäure in den Pfropfpolymeren enthalten sind.

Als Vernetzter werden vorzugsweise Ethylenglycoldimethacrylat, Diallylphthalat, ortho-, meta- und para-Divinylbenzol, Tetraallyloxyethan und Polyallylsaccharosen mit 2 bis 5 Allylgruppen pro Molekül Saccharin.

Die vorstehend beschriebenen gepfropften und vernetzten Copolymere werden vorzugsweise gebildet aus:

- i) 5 bis 85 Gew.-% mindesten eines Monomeren vom nicht-ionischen Typ,
- ii) 3 bis 80 Gew.-% mindestens eines Monomeren vom ionischen Typ,
- iii) 2 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-% Polyethylenglycol und
- iv) 0,1 bis 8 Gew.-% eines Vernetzters, wobei der Prozentsatz des Vernetzters durch das Verhältnis der Gesamtgewichte von i), ii) und iii) ausgebildet ist.

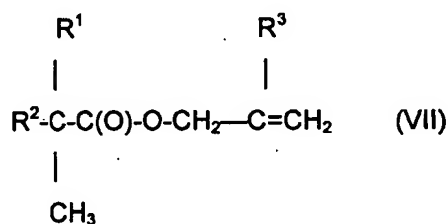
- durch Copolymerisation mindestens eines Monomeren jeder der drei folgenden Gruppen erhaltene Copolymere:

- i) Ester ungesättigter Alkohole und kurzkettiger gesättigter Carbonsäuren und/oder Ester kurzkettiger gesättigter Alkohole und ungesättigter Carbonsäuren,
- ii) ungesättigte Carbonsäuren,

- iii) Ester langkettiger Carbonsäuren und ungesättigter Alkohole und/oder Ester aus den Carbonsäuren der Gruppe ii) mit gesättigten oder ungesättigten, geradkettigen oder verzweigten C₈₋₁₈-Alkohols

Unter kurzkettigen Carbonsäuren bzw. Alkoholen sind dabei solche mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen zu verstehen, wobei die Kohlenstoffketten dieser Verbindungen gegebenenfalls durch zweibindige Heterogruppen wie -O-, -NH-, -S_ unterbrochen sein können.

- Terpolymere aus Crotonsäure, Vinylacetat und einem Allyl- oder Methallylester
Diese Terpolymere enthalten Monomereinheiten der allgemeinen Formeln (II) und (IV) (siehe oben) sowie Monomereinheiten aus einem oder mehreren Allyl- oder Methallylestern der Formel VII:



worin R³ für -H- oder -CH₃, R² für -CH₃ oder -CH(CH₃)₂ und R¹ für -CH₃ oder einen gesättigten geradkettigen oder verzweigten C₁₋₆-Alkylrest steht und die Summe der Kohlenstoffatome in den Resten R¹ und R² vorzugsweise 7, 6, 5, 4, 3 oder 2 ist.

Die vorstehend genannten Terpolymeren resultieren vorzugsweise aus der Copolymerisation von 7 bis 12 Gew.-% Crotonsäure, 65 bis 86 Gew.-%, vorzugsweise 71 bis 83 Gew.-% Vinylacetat und 8 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 17 Gew.-% Allyl- oder Methallylestern der Formel VII.

- Tetra- und Pentapolymere aus
 - i) Crotonsäure oder Allyloxyessigsäure
 - ii) Vinylacetat oder Vinylpropionat
 - iii) verzweigten Allyl- oder Methallylestern
 - iv) Vinylethern, Vinylestern oder geradkettigen Allyl- oder Methallylestern
- Crotonsäure-Copolymere mit einem oder mehreren Monomeren aus der Gruppe Ethylen, Vinylbenzol, Vinymethylether, Acrylamid und deren wasserlöslicher Salze
- Terpolymere aus Vinylacetat, Crotonsäure und Vinylestern einer gesättigten aliphatischen in α -Stellung verzweigten Monocarbonsäure.

Weitere, bevorzugt im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbare Polymere sind kationische Polymere. Unter den kationischen Polymeren sind dabei die permanent kationischen Polymere bevorzugt. Als „permanent kationisch“ werden erfindungsgemäß solche Polymere bezeichnet, die unabhängig vom pH-Wert eine kationische Gruppe aufweisen. Dies sind in der Regel Polymere, die ein quartäres Stickstoffatom, beispielsweise in Form einer Ammoniumgruppe, enthalten.

Bevorzugte kationische Polymere sind beispielsweise

- quaternisierte Cellulose-Derivate, wie sie unter den Bezeichnungen Celquat® und Polymer JR® im Handel erhältlich sind. Die Verbindungen Celquat® H 100, Celquat® L 200 und Polymer JR® 400 sind bevorzugte quaternisierte Cellulose-Derivate.
 - Polysiloxane mit quaternären Gruppen, wie beispielsweise die im Handel erhältlichen Produkte Q2-7224 (Hersteller: Dow Corning; ein stabilisiertes Trimethylsilylamodimethicon), Dow Corning® 929 Emulsion (enthaltend ein hydroxyl-amino-modifiziertes Silicon, das auch als Amodimethicone bezeichnet wird); SM-2059 (Hersteller: General Electric), SLM-55067 (Hersteller: Wacker) sowie Abil®-Quat 3270 und 3272 (Hersteller: Th. Goldschmidt; diquaternäre Polydimethylsiloxane, Quaternium-80),
 - Kationische Guar-Derivate, wie insbesondere die unter den Handelsnamen Cosmedia® Guar und Jaguar® vertiebenen Produkte,
 - Polymere Dimethyldiallylammoniumsalze und deren Copolymere mit Estern und Amiden von Acrylsäure und Methacrylsäure. Die unter den Bezeichnungen Merquat® 100 (Poly(dimethyldiallylammoniumchlorid)) und Merquat® 550 (Dimethyldiallylammoniumchlorid-Acrylamid-Copolymer) im Handel erhältlichen Produkte sind Beispiele für solche kationischen Polymere.
 - Copolymere des Vinylpyrrolidons mit quaternierten Derivaten des Dialkylaminoacrylats und -methacrylats, wie beispielsweise mit Diethylsulfat quaternierte Vinylpyrrolidon-Dimethylaminomethacrylat-Copolymere. Solche Verbindungen sind unter den Bezeichnungen Gafquat® 734 und Gafquat® 755 im Handel erhältlich.
 - Vinylpyrrolidon-Methimidazoliumchlorid-Copolymere, wie sie unter der Bezeichnung Luviquat® angeboten werden.
 - quaternierter Polyvinylalkohol
- sowie die unter den Bezeichnungen

- Polyquaternium 2,
- Polyquaternium 17,
- Polyquaternium 18 und
- Polyquaternium 27

bekannten Polymeren mit quartären Stickstoffatomen in der Polymerhauptkette. Die genannten Polymere sind dabei nach der sogenannten INCI-Nomenklatur bezeichnet, wobei sich detaillierte Angaben im CTFÄ International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook, 5th Edition, The Cosmetic, Toiletry and Fragrance Association, Washington, 1997, finden, auf die hier ausdrücklich Bezug genommen wird.

Erfindungsgemäß bevorzugte kationische Polymere sind quaternisierte Cellulose-Derivate sowie polymere Dimethyldiallylammoniumsalze und deren Copolymere. Kationische Cellulose-Derivate, insbesondere das Handelsprodukt Polymer[®]JR 400, sind ganz besonders bevorzugte kationische Polymere.

Als Weichmacher lassen sich im erfindungsgemäßen Verfahren insbesondere hydrophile, hochsiedende Flüssigkeiten einsetzen, wobei gegebenenfalls auch bei Raumtemperatur feste Stoffe als Lösung, Dispersion oder Schmelze eingesetzt werden können. Besonders bevorzugte erfindungsgemäße Verfahren sind dadurch gekennzeichnet, daß als Weichmacher ein oder mehrere Materialien aus der Gruppe Glykol, Di-, Tri-, Tetra-, Penta-, Hexa-, Hepta-, Octa-, Nona-, Deca-, Undeca-, Dodecaethylenglycol, Glycerin, Neopentylglycol, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Mono-, Di-, Triglyceride, Tenside, insbesondere Niotenside, sowie deren Mischungen, eingesetzt wird/werden.

Ethylenglycol (1,2-Ethandiol, „Glykol“) ist eine farblose, viskose, süß schmeckende, stark hygroskopische Flüssigkeit, die mit Wasser, Alkoholen und Aceton mischbar ist und eine Dichte von 1,113 aufweist. Der Erstarrungspunkt von Ethylenglycol liegt bei -11,5°C, die Flüssigkeit siedet bei 198°C. Technisch wird Ethylenglycol aus Ethylenoxid durch Erhitzen mit Wasser unter Druck gewonnen. Aussichtsreiche Herstellungsverfahren lassen sich auch auf der Acetoxylierung von Ethylen und nachfolgender Hydrolyse oder auf-Synthesegas-Reaktionen aufbauen.

Diethylenglykol (2,2'-Oxydiethanol, Digol), $\text{HO}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{OH}$, ist eine farblose, viskose, hygroskopische, süßlich schmeckende Flüssigkeit, der Dichte 1,12, die bei $-6\text{ }^\circ\text{C}$ schmilzt und bei $245\text{ }^\circ\text{C}$ siedet. Mit Wasser, Alkoholen, Glykolethern, Ketonen, Estern, Chloroform ist Diglykol in jedem Verhältnis mischbar, nicht jedoch mit Kohlenwasserstoffen und Ölen. Das in der Praxis meist kurz Diglykol genannte Diethylenglykol wird aus Ethylenoxid und Ethylenglykol hergestellt (Ethoxylierung) und ist damit praktisch das Anfangsglied der Polyethylenglykole (siehe oben).

Glycerin ist eine farblose, klare, schwerbewegliche, geruchlose süß schmeckende hygroskopische Flüssigkeit der Dichte 1,261, die bei $18,2\text{ }^\circ\text{C}$ erstarrt. Glycerin war ursprünglich nur ein Nebenprodukt der Fettverseifung, wird heute aber in großen Mengen technisch synthetisiert. Die meisten technischen Verfahren gehen von Propen aus, das über die Zwischenstufen Allylchlorid, Epichlorhydrin zu Glycerin verarbeitet wird. Ein weiteres technisches Verfahren ist die Hydroxylierung von Allylalkohol mit Wasserstoffperoxid am WO_3 -Kontakt über die Stufe des Glycids.

Trimethylolpropan [TMP, Etriol, Ettriol, 1,1,1-Tris(hydroxymethyl)propan] ist chemisch exakt bezeichnet 2-Ethyl-2-hydroxymethyl-1,3-propandiol und gelangt in Form farbloser, hygroskopischer Massen mit einem Schmelzpunkt von $57\text{--}59\text{ }^\circ\text{C}$ und einem Siedepunkt von $160\text{ }^\circ\text{C}$ (7 hPa) in den Handel. Es ist löslich in Wasser, Alkohol, Aceton, aber unlöslich in aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen. Die Herstellung erfolgt durch Reaktion von Formaldehyd mit Butyraldehyd in Gegenwart von Alkalien.

Pentaerythrit [2,2-Bis(hydroxymethyl)-1,3-propandiol, Penta, PE] ist ein weißes, kristallines Pulver mit süßlichem Geschmack, das nicht hygroskopisch und brennbar ist und eine Dichte von 1,399, einen Schmelzpunkt von $262\text{ }^\circ\text{C}$ sowie einen Siedepunkt von $276\text{ }^\circ\text{C}$ (40 hPa) aufweist. Pentaerythrit ist gut löslich in siedendem Wasser, wenig löslich in Alkohol und unlöslich in Benzol, Tetrachlormethan, Ether, Petrolether. Technisch wird Pentaerythrit durch Umsetzung von Formaldehyd mit Acetaldehyd in wäßriger Lösung von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ oder auch NaOH bei $15\text{--}45\text{ }^\circ\text{C}$ hergestellt. Dabei findet zunächst eine gemischte Aldol-Reaktion statt, bei der Formaldehyd als Carbonyl-Komponente, Acetaldehyd als Methylen-Komponente reagiert. Aufgrund der hohen Carbonyl-Aktivität des Formaldehyds tritt die Reaktion des Acetaldehyds mit sich selbst fast gar nicht ein. Abschließend wird der so gebildete Tris(hydroxymethyl)acetaldehyd

mit Formaldehyd in einer gekreuzten Cannizzaro-Reaktion in Pentaerythrit und Formiat umgewandelt.

Mono-, Di-, Triglyceride sind Ester von Fettsäuren, vorzugsweise längerkettiger Fettsäuren mit Glycerin, wobei je nach Glyceridtyp eine, zwei oder drei OH-Gruppen des Glycerins verestert sind. Als Säurekomponente, mit der das Glycerin in erfindungsgemäß als Weichmacher einsetzbaren Mono-, Di- oder Triglyceriden verestert sein kann, kommen beispielsweise Hexansäure (Capronsäure), Heptansäure (Önansäure), Octansäure (Caprylsäure), Nonansäure (Pelargonsäure), Decansäure (Caprinsäure), Undecansäure usw.. Bevorzugt ist im Rahmen der vorliegenden Verbindung der Einsatz von Fettsäuren wie Dodecansäure (Laurinsäure), Tetradecansäure (Myristinsäure), Hexadecansäure (Palmitinsäure), Octadecansäure (Stearinsäure), Eicosansäure (Arachinsäure), Docosansäure (Behensäure), Tetracosansäure (Lignocerinsäure), Hexacosansäure (Cerotinsäure), Triacotansäure (Melissinsäure) sowie die ungesättigten Seizes 9c-Hexadecensäure (Palmitoleinsäure), 6c-Octadecensäure (Petroselinsäure), 6t-Octadecensäure (Petroselaidinsäure), 9c-Octadecensäure (Ölsäure), 9t-Octadecensäure ((Elaidinsäure), 9c,12c-Octadecadiensäure (Linolsäure), 9t,12t-Octadecadiensäure (Linolaidinsäure) und 9c,12c,15c-Octadecatreinsäure (Linolensäure) in Betracht. Aus Kostengründen können auch direkt die nativen Fettstoffe (Triglyceride) oder die modifizierten nativen Fettstoffe (teilhydrolysierte Fette und Öle) eingesetzt werden. Alternativ können auch durch Spaltung nativer Fette und Öle Fettsäuregemische hergestellt und anschließend getrennt werden, wobei die gereinigten Fraktionen später wiederum zu Mono-, Di- oder Triglyceriden umgesetzt werden. Säuren, die hier mit dem Glycerin verestert sind, sind insbesondere Kosmosölfettsäure (ca. 6 Gew.-% C₈, 6 Gew.-% C₁₀, 48 Gew.-% C₁₂, 18 Gew.-% C₁₄, 10 Gew.-% C₁₆, 2 Gew.-% C₁₈, 8 Gew.-% C₁₈, 1 Gew.-% C₁₈), Palmkernölfettsäure (ca. 4 Gew.-% C₈, 5 Gew.-% C₁₀, 50 Gew.-% C₁₂, 15 Gew.-% C₁₄, 7 Gew.-% C₁₆, 2 Gew.-% C₁₈, 15 Gew.-% C₁₈, 1 Gew.-% C₁₈), Talgfettsäure (ca. 3 Gew.-% C₁₄, 26 Gew.-% C₁₆, 2 Gew.-% C₁₆, 2 Gew.-% C₁₇, 17 Gew.-% C₁₈, 44 Gew.-% C₁₈, 3 Gew.-% C₁₈, 1 Gew.-% C₁₈), gehärtete Talgfettsäure (ca. 2 Gew.-% C₁₄, 28 Gew.-% C₁₆, 2 Gew.-% C₁₇, 63 Gew.-% C₁₈, 1 Gew.-% C₁₈), technische Ölsäure (ca. 1 Gew.-% C₁₂, 3 Gew.-% C₁₄, 5 Gew.-% C₁₆, 6 Gew.-% C₁₈, 1 Gew.-% C₁₇, 2 Gew.-% C₁₈, 70 Gew.-% C₁₈, 10 Gew.-% C₁₈, 0,5 Gew.-% C₁₈), technische Palmitin/Stearinsäure (ca. 1 Gew.-% C₁₂, 2 Gew.-% C₁₄, 45 Gew.-% C₁₆, 2 Gew.-% C₁₇, 47 Gew.-% C₁₈, 1 Gew.-%

C₁₈.) sowie Sojabohnenölfettsäure (ca. 2 Gew.-% C₁₄, 15 Gew.-% C₁₆, 5 Gew.-% C₁₈, 25 Gew.-% C₁₈, 45 Gew.-% C₁₈, 7 Gew.-% C₁₈).

Als weitere Weichmacher kommen auch Tenside, insbesondere Niotenside, in Betracht. Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z.B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C₁₂₋₁₄-Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C₈₋₁₁-Alkohol mit 7 EO, C₁₃₋₁₅-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C₁₂₋₁₈-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C₁₂₋₁₄-Alkohol mit 3 EO und C₁₂₋₁₈-Alkohol mit 5 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeeengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Talgfettalkohol mit 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO.

Mit besonderem Vorzug werden im erfindungsgemäßen Verfahren nichtionische Tenside eingesetzt, die einen Schmelzpunkt oberhalb Raumtemperatur aufweisen. Demzufolge sind bevorzugte Verfahren dadurch gekennzeichnet, daß als Weichmacher nichtionische(s) Tensid(e) mit einem Schmelzpunkt oberhalb von 20°C, vorzugsweise oberhalb von 25°C, besonders bevorzugt zwischen 25 und 60°C und insbesondere zwischen 26,6 und 43,3°C, eingesetzt werden.

Geeignete nichtionische Tenside, die Schmelz- bzw. Erweichungspunkte im genannten Temperaturbereich aufweisen, sind beispielsweise schwachschäumende nichtionische Tenside, die bei Raumtemperatur fest oder hochviskos sein können. Werden bei Raumtemperatur hochviskose Niotenside eingesetzt, so ist bevorzugt, daß diese eine

Viskosität oberhalb von 20 Pas, vorzugsweise oberhalb von 35 Pas und insbesondere oberhalb 40 Pas aufweisen. Auch Niotenside, die bei Raumtemperatur wachsartige Konsistenz besitzen, sind bevorzugt.

Bevorzugt als bei Raumtemperatur feste einzusetzende Niotenside stammen aus den Gruppen der alkoxylierten Niotenside, insbesondere der ethoxylierten primären Alkohole und Mischungen dieser Tenside mit strukturell komplizierter aufgebauten Tensiden wie Polyoxypropylen/Polyoxyethylen/Polyoxypropylen (PO/EO/PO)-Tenside.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das nichtionische Tensid mit einem Schmelzpunkt oberhalb Raumtemperatur ein ethoxyliertes Niotensid, das aus der Reaktion von einem Monohydroxyalkanol oder Alkylphenol mit 6 bis 20 C-Atomen mit vorzugsweise mindestens 12 Mol, besonders bevorzugt mindestens 15 Mol, insbesondere mindestens 20 Mol Ethylenoxid pro Mol Alkohol bzw. Alkylphenol hervorgegangen ist.

Ein besonders bevorzugtes bei Raumtemperatur festes, einzusetzendes Niotensid wird aus einem geradkettigen Fettalkohol mit 16 bis 20 Kohlenstoffatomen (C_{16-20} -Alkohol), vorzugsweise einem C_{18} -Alkohol und mindestens 12 Mol, vorzugsweise mindestens 15 Mol und insbesondere mindestens 20 Mol Ethylenoxid gewonnen. Hierunter sind die sogenannten „narrow range ethoxylates“ (siehe oben) besonders bevorzugt.

Demnach wird/werden in besonders bevorzugten erfindungsgemäßen Verfahren ethoxylierte(s) Niotensid(e) eingesetzt, das/die aus C_{6-20} -Monohydroxyalkanolen oder C_{6-20} -Alkylphenolen oder C_{16-20} -Fettalkoholen und mehr als 12 Mol, vorzugsweise mehr als 15 Mol und insbesondere mehr als 20 Mol Ethylenoxid pro Mol Alkohol gewonnen wurde(n).

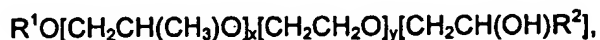
Das Niotensid besitzt vorzugsweise zusätzlich Propylenoxideinheiten im Molekül. Vorzugsweise machen solche PO-Einheiten bis zu 25 Gew.-%, besonders bevorzugt bis zu 20 Gew.-% und insbesondere bis zu 15 Gew.-% der gesamten Molmasse des nichtionischen Tensids aus. Besonders bevorzugte nichtionische Tenside sind ethoxylierte Monohydroxyalkanole oder Alkylphenole, die zusätzlich Polyoxyethylen-Polyoxypropylen Blockcopolymereinheiten aufweisen. Der Alkohol- bzw. Alkylphenolteil

solcher Niotensidmoleküle macht dabei vorzugsweise mehr als 30 Gew.-%, besonders bevorzugt mehr als 50 Gew.-% und insbesondere mehr als 70 Gew.-% der gesamten Molmasse solcher Niotenside aus.

Weitere besonders bevorzugt einzusetzende Niotenside mit Schmelzpunkten oberhalb Raumtemperatur enthalten 40 bis 70% eines Polyoxypropylen/Polyoxyethylen/Polyoxypropylen-Blockpolymerblends, der 75 Gew.-% eines umgekehrten Block-Copolymers von Polyoxyethylen und Polyoxypropylen mit 17 Mol Ethylenoxid und 44 Mol Propylenoxid und 25 Gew.-% eines Block-Copolymers von Polyoxyethylen und Polyoxypropylen, initiiert mit Trimethylolpropan und enthaltend 24 Mol Ethylenoxid und 99 Mol Propylenoxid pro Mol Trimethylolpropan.

Nichtionische Tenside, die mit besonderem Vorzug eingesetzt werden können, sind beispielsweise unter dem Namen Poly Tergent® SLF-18 von der Firma Olin Chemicals erhältlich.

Weiter bevorzugte nichtionische Tenside genügen der Formel



in der R^1 für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 18 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus steht, R^2 einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus bezeichnet und x für Werte zwischen 0,5 und 1,5 und y für einen Wert von mindestens 15 steht.

Weitere bevorzugt einsetzbare Niotenside sind die endgruppenverschlossenen Poly(oxyalkylierten) Niotenside der Formel



in der R^1 und R^2 für lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen stehen, R^3 für H oder einen Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, 2-Butyl- oder 2-Methyl-2-

Butylrest steht, x für Werte zwischen 1 und 30, k und j für Werte zwischen 1 und 12, vorzugsweise zwischen 1 und 5 stehen. Wenn der Wert $x \geq 2$ ist, kann jedes R^3 in der obenstehenden Formel unterschiedlich sein. R^1 und R^2 sind vorzugsweise lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, wobei Reste mit 8 bis 18 C-Atomen besonders bevorzugt sind. Für den Rest R^3 sind H, $-\text{CH}_3$ oder $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ besonders bevorzugt. Besonders bevorzugte Werte für x liegen im Bereich von 1 bis 20, insbesondere von 6 bis 15.

Wie vorstehend beschrieben, kann jedes R^3 in der obenstehenden Formel unterschiedlich sein, falls $x \geq 2$ ist. Hierdurch kann die Alkylenoxideinheit in der eckigen Klammer variiert werden. Steht x beispielsweise für 3, kann der Rest R^3 ausgewählt werden, um Ethylenoxid- ($R^3 = \text{H}$) oder Propylenoxid- ($R^3 = \text{CH}_3$) Einheiten zu bilden, die in jedweder Reihenfolge aneinandergefügt sein können, beispielsweise (EO)(PO)(EO), (EO)(EO)(PO), (EO)(EO)(EO), (PO)(EO)(PO), (PO)(PO)(EO) und (PO)(PO)(PO). Der Wert 3 für x ist hierbei beispielhaft gewählt worden und kann durchaus größer sein, wobei die Variationsbreite mit steigenden x-Werten zunimmt und beispielsweise eine große Anzahl (EO)-Gruppen, kombiniert mit einer geringen Anzahl (PO)-Gruppen einschließt, oder umgekehrt.

Insbesondere bevorzugte endgruppenverschlossenen Poly(oxyalkylierte) Alkohole der obenstehenden Formel weisen Werte von $k = 1$ und $j = 1$ auf, so daß sich die vorstehende Formel zu



vereinfacht. In der letztgenannten Formel sind R^1 , R^2 und R^3 wie oben definiert und x steht für Zahlen von 1 bis 30, vorzugsweise von 1 bis 20 und insbesondere von 6 bis 18. Besonders bevorzugt sind Tenside, bei denen die Reste R^1 und R^2 9 bis 14 C-Atome aufweisen, R^3 für H steht und x Werte von 6 bis 15 annimmt.

Weitere bevorzugt als Weichmacher einzusetzende Substanzen können Glycerincarbonat, Propylenglycol und Propylencarbonat sein.

Glycerincarbonat ist durch Umesterung von Ethylencarbonat oder Dimethylcarbonat mit Glycerin zugänglich, wobei als Nebenprodukte Ethylenglycol bzw. Methanol anfallen. Ein weiterer Syntheseweg geht von Glycidol (2,3-Epoxy-1-propanol) aus, das unter Druck in Gegenwart von Katalysatoren mit CO_2 zu Glycerincarbonat umgesetzt wird. Glycerincarbonat ist eine klare, leichtbewegliche Flüssigkeit mit einer Dichte von $1,398 \text{ gcm}^{-3}$, die bei $125\text{-}130^\circ\text{C}$ ($0,15 \text{ mbar}$) siedet.

Vom Propylenglycol existieren zwei Isomere, das 1,3-Propandiol und das 1,2-Propandiol. 1,3-Propandiol (Trimethylenglykol) ist eine neutrale, farb- und geruchlose, süß schmeckende Flüssigkeit der Dichte $1,0597$, die bei -32°C erstarrt und bei 214°C siedet. Die Herstellung von 1,3-Propandiol gelingt aus Acrolein und Wasser unter anschließender katalytischer Hydrierung.

Technisch weitaus bedeutender ist 1,2-Propandiol (Propylenglykol), das eine ölige, farblose, fast geruchlose Flüssigkeit, der Dichte $1,0381$ darstellt, die bei -60°C erstarrt und bei 188°C siedet. 1,2-Propandiol wird aus Propylenoxid durch Wasseranlagerung hergestellt.

Propylencarbonat ist eine wasserhelle, leichtbewegliche Flüssigkeit, mit einer Dichte von $1,21 \text{ gcm}^{-3}$, der Schmelzpunkt liegt bei -49°C , der Siedepunkt bei 242°C . Auch Propylencarbonat ist großtechnisch durch Reaktion von Propylenoxid und CO_2 bei 200°C und 80 bar zugänglich.

Als zusätzliche Additive, die vorzugsweise in bei Raumtemperatur fester Form vorliegen, sind insbesondere hochdisperse Kieselsäuren geeignet. Hier bieten sich pyrogene Kieselsäuren wie das handelsübliche Aerosil® oder Fällungskieselsäuren an. Besonders bevorzugte erfindungsgemäße Verfahren sind dadurch gekennzeichnet, daß als weitere Additive ein oder mehrere Materialien aus der Gruppe (vorzugsweise hochdisperse) Kieselsäure, Dispersionspulver, hochmolekulare Polyglycole, Stearinsäure und/oder Stearinsäuresalze, und/oder aus der Gruppe der anorganischen Salze wie Natriumsulfat, Calciumchlorid und/oder aus der Gruppe der Inclusionsbildner wie Urea, Cyclodextrin und/oder aus der Gruppe der Superadsorber wie (vorzugsweise

vernetzte) Polyacrylsäure und/oder deren Salze wie Cabloc 5066/CTF sowie deren Mischungen, eingesetzt wird/werden.

Das vorstehend beschriebene Verfahren zur Herstellung von Polymerblends nutzt Apparateile einer Anlage für die formgebende Verarbeitung von Polymeren und kann daher inline in diese Anlage integriert werden. Während bei bislang bekannten Verfahren, die von käuflichem Polymerblend ausgehen, das Blend bei seiner Herstellung aufgeschmolzen werden muß und abgekühlt in den Extruder der Formgebungsanlage gelangt, wo es erneut aufgeschmolzen werden muß, spart die erfindungsgemäße Vorgehensweise einen Abkühl- und Aufschmelzprozeß ein.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von Formteilen aus wasserlöslichen Polymeren, bei dem zunächst wasserlösliche(s) Polymer(e) als reines Polymerpulver und/oder -granulat und gegebenenfalls Additiv(e) in einen Extruder eingezogen wird/werden, im nächsten Schritt in einem nachfolgenden Extruderblock mit Weichmacher(n) sowie gegebenenfalls weiterem/n Additiv(en) per separater Zudosierung versetzt („geblendet“) und nachfolgend formgebend verarbeitet werden, wobei das Blenden (Mischen) gemeinsam mit dem Compoundieren (Homogenisieren/ Thermoplastifizieren) im Extruder der Maschine für die formgebende Verarbeitung erfolgt.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann direkt von den wasserlöslichen Polymeren ausgegangen werden, ohne daß in einem vorherigen Schritt in separaten Apparaten eine Verarbeitung zu weichgemachten Polymerblends erfolgen muß. Dies senkt die Rohstoffkosten, da kein teures Polymerblend gekauft werden muß bzw. senkt die Herstellungskosten, da keine zusätzliche zweite Herstellungseinheit für die Herstellung der Blends benötigt wird. Zudem bietet das erfindungsgemäße Verfahren den Vorteil, daß unmittelbar auf die Qualität des Polymerblends Einfluß genommen werden kann, sobald die Eigenschaften der Formteile unerwünschte Veränderungen zeigen. So läßt sich der Polymerblend online bezüglich Verarbeitbarkeit und Produkteigenschaften optimieren, ohne daß hohe Lagermengen gegebenenfalls unerwünschter Polymerblends ungenutzt bleiben. Auch die Verfahrensflexibilität wird erhöht, da die Eigenschaften der Polymerblends in der Maschine zur formgebenden Verarbeitung direkt beeinflußt werden

können, so daß ein Wechsel des Formteils (beispielsweise von Spritzgußkörper auf Tiefziehfolie) direkt mit einem Wechsel der physikalischen Eigenschaften des Polymerblends kombiniert werden kann – und das in einer einzigen Anlage, ohne dabei den Herstellprozeß langwierig unterbrechen zu müssen. Nicht zuletzt senkt das erfindungsgemäße Verfahren die Kosten für die Lagerhaltung und erhöht die Anzahl der Möglichkeiten für in den Markt zu gebende Produkte, da nur noch Basispolymer(e), Weichmacher und gegebenenfalls Additiv(e) gelagert werden müssen, die durch Variation der Mengenteile in jedem formgebenden Verarbeitungsverfahren exakt angepaßtes Blend liefern können.

Der Schritt des Blendens im Extruder sowie die miteinander geblendeten Inhaltsstoffe des Blends wurden vorstehend beschrieben, und diese Angaben gelten völlig analog auch im erfindungsgemäßen modifizierten Formgebungsverfahren.

Die formgebende Verarbeitung erfolgt nach den in der kunststoffverarbeitenden Industrie üblichen Verfahren, wobei insbesondere die Folienherstellung und –weiterverarbeitung, das Blasformen und das Spritzgießen bevorzugt sind. Allen Verfahren ist gemeinsam, daß ein Kunststoffgranulat mit Hilfe eines Extruders aufgeschmolzen und formgebenden Werkzeugen zugeführt wird. Erfindungsgemäß wird der Extruder so modifiziert, daß die Zugabe von Weichmacher(n) und gegebenenfalls Additiv(en) während der Extrusion ermöglicht wird. Auf diese Weise kann das Polymerblend direkt in der Maschine für die formgebende Verarbeitung erzeugt werden.

Am Extruderkopf liegt dann ein aufgeschmolzenes Polymerblend vor, das je nach gewünschtem Formteil nach gängigen Verfahren der Thermoumformung von Polymeren weiterverarbeitet wird, wobei das Tiefziehen, sogenannte rotary-die-Verfahren, das Blasformen (Blasextrudieren) und das Spritzgießen besondere Bedeutung besitzen. Beispielsweise kann im Anschluß an das Blenden im Extruder eine formgebende Verarbeitung zu Folien erfolgen, welche nachfolgend weiterverarbeitet werden können. Je nach gewünschtem Anwendungszweck des Formteils kann dabei die Materialstärke der Folie variieren. Für Folienbeutel, sogenannte Pouches, sind dabei geringere Materialstärken zu wählen als für Folien, die später für Tiefzieh- oder rotary-die-Verfahren genutzt werden. Bei Folienbeuteln (sogenannten Pouches), ist es bevorzugt, daß die wasserlösliche Folie, die den Beutel bildet, eine Dicke von 1 bis 150 µm,

vorzugsweise von 2 bis 100 μm , besonders bevorzugt von 5 bis 75 μm und insbesondere von 10 bis 50 μm , aufweist. Folien für Tiefziehverfahren weisen vorzugsweise Dicken auf, die das 1,5-fache, vorzugsweise das 2-fache und insbesondere das 2,5-fache der für Pouches genannten Werte betragen.

Bei einem bevorzugten Verfahren werden die Folien ausgehend von der den Extruder verlassenden Schmelze mit Luft über einen Blasdom zu einem Schlauch geblasen. Dieser kann nachfolgend geschnitten, befüllt und versiegelt werden. Bei dem Kalandrierverfahren, das ebenfalls zu den bevorzugt eingesetzten Herstellverfahren gehört, werden die durch geeignete Zusätze plastifizierten Rohstoffe zur Ausformung der Folien verdüst. Hier kann es erforderlich sein, an die Verdüsen eine Trocknung anzuschließen. Die nach diesem Verfahren erhaltenen Folien können dann ebenfalls zu Beuteln geformt und befüllt verschlossen werden.

Erfindungsgemäße Verfahren, bei denen die formgebende Verarbeitung durch Extrusion zu einer planen Folie erfolgt, die nachfolgend vorzugsweise durch Herstellung von Beuteln, Tiefziehen oder Kapselherstellung weiterverarbeitet wird, sind erfindungsgemäß bevorzugt.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird die den Extruder verlassende Schmelze aus wasserlöslichem Polymerblend blasgeformt. Erfindungsgemäß geeignete Blasformverfahren umfassen Extrusionsblasen, Coextrusionsblasen, Spritz-Streckblasen und Tauchblasen.

Die Wandstärken der Formkörper lassen sich mittels Blasformen bereichsweise unterschiedlich herstellen, indem man die Wandstärken des Vorformlings, vorzugsweise entlang seiner vertikalen Achse, entsprechend unterschiedlich dick, vorzugsweise durch Regulierung der Menge an thermoplastischen Material, vorzugsweise mittels einer Stellspindel beim Ausbringen des Vorformlings aus der Extruderdüse, ausbildet.

Den Formkörper kann man mit Bereichen unterschiedlichen äußeren Umfangs und gleichbleibender Wandstärke blasformen, indem man die Wandstärken des Vorformlings, vorzugsweise entlang seiner vertikalen Achse, entsprechend unterschiedlich dick, vorzugsweise durch Regulierung der Menge an thermoplastischen

Material mittels einer Stellspindel beim Ausbringen des Vorformlings aus der Extruderdüse, ausbildet.

Auf diese Weise lassen sich unterschiedliche geometrische Ausgestaltungen des Formkörpers mit und ohne Kompartimente blasformen. In einem einzigen Arbeitszyklus lassen sich so Flaschen, Kugeln, Weihnachtsmänner, Osterhasen oder andere Figuren blasformen, die mit Mittel gefüllt werden können, anschließend verschlossen und dann entformt werden.

Besonders vorteilhaft ist, daß sich der Formkörper beim Blasformen in der Blasform prägen und/oder dekorieren lässt. Durch entsprechende Ausgestaltung der Blasform, lässt sich ein Motiv spiegelbildlich auf den Formkörper übertragen. Auf diese Weise lässt sich die Oberfläche des Formkörpers praktisch beliebig gestalten. Beispielsweise lassen sich so auf dem Formkörper Informationen, wie Eichstriche, Anwendungshinweise, Gefahrensymbole, Marken, Gewicht, Füllmenge, Verfallsdatum, Bilder usw. aufbringen.

Der Vorformling, der Formkörper und/oder der flüssigkeitsdicht verschlossene Formkörper kann schlauch-, kugel- oder blasenförmig sein. Ein kugelförmiger Formkörper hat vorzugsweise einen Formfaktor (= shape faktor) von $> 0,8$, vorzugsweise von $> 0,82$, bevorzugt $> 0,85$, weiter bevorzugt $> 0,9$ und besonders bevorzugt von $> 0,95$.

Der Formfaktor (shape factor) im Sinne der vorliegenden Erfindung ist durch moderne Partikelmeßtechniken mit digitaler Bildverarbeitung präzise bestimmbar. Ein übliches Verfahren, ist beispielsweise das Camsizer®-System von Retsch Technology oder das KeSizer® der Firma Kemira. Diese Verfahren beruhen darauf, daß die Körper mit einer Lichtquelle bestrahlt werden und die Formkörper als Projektionsflächen erfaßt, digitalisiert und computertechnisch verarbeitet werden. Die Bestimmung der Oberflächenkrümmung erfolgt durch ein optisches Meßverfahren, bei dem der „Schattenwurf“ der zu untersuchenden Körper bestimmt wird und in einen entsprechenden Formfaktor umgerechnet wird. Das zugrundeliegende Prinzip zur Bestimmung des Formfaktors wurde beispielsweise von Gordon Rittenhouse in „A visual method of estimating two-dimensional sphericity“ im Journal of Sedimentary Petrology, Vol. 13, Nr. 2, Seiten 79-81 beschrieben. Die Meßgrenzen dieses optischen

Analyseverfahrens betragen 15 μm bis 90 mm. Verfahren zur Bestimmung des Formfaktors für größere Teilchen sind dem Fachmann bekannt. Diese beruhen in der Regel auf den Prinzipien der vorgenannten Verfahren.

Die Wandungen der mittels Blasformung hergestellten Formkörper weisen eine Wandstärke von zwischen 0,05 – 5 mm, vorzugsweise von zwischen 0,06 – 2 mm, bevorzugt von zwischen 0,07 – 1,5 mm, weiter bevorzugt von zwischen 0,08 – 1,2 mm, noch bevorzugt von zwischen 0,09 – 1 mm und am meisten bevorzugt, von zwischen 0,1 – 0,6 mm, auf.

Die Befüll-Öffnung des Hohlkörpers nach dem Befüllen lässt sich flüssigkeitsdicht, vorzugsweise durch Materialschluß, bevorzugt mittels thermischer Behandlung, besonders bevorzugt durch Aufsetzen eines Schmelzkleckses, verschließen. Die Befüll-Öffnung oder Öffnungen des Hohlkörpers lassen sich auch vorteilhaft durch thermische Behandlung, vorzugsweise durch Verschmelzen der Wandungen, die an die Öffnung angrenzen, insbesondere mittels Klemmbacken, flüssigkeitsdicht verschließen.

Besonders bevorzugt ist es erfindungsgemäß, die Blasformverfahren als BFS-(blow-fill-seal-)Verfahren auszugestalten, so daß die hergestellten Formkörper noch in der Blasform befüllt und verschlossen werden. Bei dieser Blasform/Abfüll-Verschlußtechnik wird die jeweils gewünschte Form zuerst geblasen, dann mit dem Inhalt gefüllt und anschließend in einem Vorgang verschlossen. Hierbei wird ein Schlauch plastifizierten wasserlöslichen Kunststoffmaterials in eine geöffnete Blasform hinein extrudiert, die Blasform geschlossen und durch Erzeugen eines am Schlauch wirksamen Druckgradienten dieser aufgeweitet und zur Bildung des Behälters an die formgebende Wand der Blasform angelegt.

Zusammenfassend sind bevorzugte erfindungsgemäße Verfahren dadurch gekennzeichnet, daß die formgebende Verarbeitung durch Extrusion zu einem Kunststoffschlauch erfolgt, der nachfolgend vorzugsweise von einer geöffneten Blasform übernommen, nach Schließen der Blasform zu Behältern aufgeblasen sowie befüllt und verschlossen wird.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird die den Extruder verlassende Schmelze aus wasserlöslichem Polymerblend mittels eines Spritzgußverfahrens formgebend verarbeitet. Das Spritzgießen erfolgt nach an sich bekannten Verfahrensweisen bei hohen Drücken und Temperaturen mit den Schritten des Schließens der an den Extruder zum Spritzgießen angeschlossenen Form, Einspritzen des Polymers bei hoher Temperatur und hohem Druck, Erkalten des spritzgegossenen Formlings, Öffnen der Form und Entnehmen des geformten Rohlings. Weitere optionale Schritte wie das Aufbringen von Trennmitteln, das Entformen usw. sind dem Fachmann bekannt und können nach an sich bekannter Technologie durchgeführt werden.

Die Vorteile der Verfahrensweise der Herstellung durch Spritzgießen liegen in der ausgereiften Technologie dieser Verfahrensweise, der hohen Flexibilität in Bezug auf die verwendbaren Materialien, der Möglichkeit, exakt gewünschte Wandstärken des Formlings bzw. formstabilen Hohlkörpers zu erhalten und der Möglichkeit, in einem Schritt mit hoher Reproduzierbarkeit einen formstabilen Hohlkörper mit einer oder mehreren integralen Kompartimentierungs-Einrichtung(en) herzustellen.

In bevorzugten erfindungsgemäßen Verfahren wird bei einem Druck zwischen 100 und 5000 bar, vorzugsweise zwischen 500 und 2500 bar, besonders bevorzugt zwischen 750 und 1500 bar und insbesondere zwischen 1000 und 1250 bar, spritzgegossen.

Die Temperatur des Materials, das spritzgegossen werden soll, liegt vorzugsweise oberhalb des Schmelz- bzw. Erweichungspunktes des Materials und hängt damit auch von der Art und Zusammensetzung des Polymerblends ab. In bevorzugten erfindungsgemäßen Verfahren wird bei Temperaturen zwischen 100 und 250°C, vorzugsweise zwischen 120 und 200 °C und insbesondere zwischen 140 und 180 °C, spritzgegossen.

Die Werkzeuge, die die Materialien aufnehmen, sind vorzugsweise vortemperiert und weisen Temperaturen oberhalb Raumtemperatur auf, wobei Temperaturen zwischen 25 und 60°C und insbesondere von 35 bis 50°C bevorzugt sind.____

Unabhängig vom eingesetzten Material für die Formkörper (siehe unten), aber abhängig von den gewünschten Auflösungseigenschaften kann die Dicke der Wandung variiert werden. Dabei sollte die Wandung einerseits so dünn gewählt werden, daß eine zügige Auflösung bzw. Desintegration erreicht wird und die Inhaltsstoffe zügig in die Anwendungsflotte freigesetzt werden, doch ist auch eine gewisse Mindestdicke erforderlich, um der Hohlform die gewünschte Stabilität, insbesondere Formstabilität, zu verleihen.

Bevorzugte erfindungsgemäße Verfahren sind daher dadurch gekennzeichnet, daß die Wandstärke der spritzgegossenen Formkörper 100 bis 5000 μm , vorzugsweise 200 bis 3000 μm , besonders bevorzugt 300 bis 2000 μm und insbesondere 500 bis 1500 μm beträgt.

Regelmäßig weist der durch Spritzgießen hergestellte Formkörper nicht auf allen Seiten geschlossene Wände auf und ist auf mindestens einer seiner Seiten – bei einem kugelförmigen oder elliptischen Körper im Bereich eines Teils seiner Schale – herstellungsbedingt offen. Durch die verbliebene Öffnung wird/werden in das/die im Innern des Formkörpers gebildete(n) Kompartiment(e) eine oder Zubereitung(en) eingefüllt. Dies geschieht ebenfalls auf an sich bekanntem Weg, beispielsweise im Rahmen von aus der Süßwarenindustrie bekannten Herstellungsverfahren; denkbar sind auch in mehreren Schritten ablaufende Verfahrensweisen. Eine einstufige Verfahrensweise ist insbesondere dann bevorzugt, wenn neben festen Zubereitungen auch flüssige Komponenten umfassende Zubereitungen (Dispersionen oder Emulsionen, Suspensionen) oder sogar gasförmige Komponenten umfassende Zubereitungen (Schäume) in Formkörper eingebracht werden sollen.

Zusammenfassend sind erfindungsgemäße Verfahren bevorzugt, bei denen die formgebende Verarbeitung durch Extrusion in eine Spritzgußform (durch Spritzgießen) erfolgt.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Polymercompounds aus wasserlöslichen Polymeren, bei dem zunächst wasserlösliche(s) Polymer(e) als reines Polymerpulver und/oder -granulat und gegebenenfalls Additiv(e) in einen Extruder eingezogen wird/werden, im nächsten Schritt in einem nachfolgenden Extruderblock mit Weichmacher(n) sowie gegebenenfalls weiterem/n Additiv(en) per separater Zudosierung versetzt („geblendet“) werden, dadurch gekennzeichnet, daß das Blenden (Mischen) gemeinsam mit dem Compoundieren (Homogenisieren/ Thermoplastifizieren) in einem Extruder erfolgt.
2. Verfahren zur Herstellung von Formteilen aus wasserlöslichen Polymeren, bei dem zunächst wasserlösliche(s) Polymer(e) als reines Polymerpulver und/oder -granulat und gegebenenfalls Additiv(e) in einen Extruder eingezogen wird/werden, im nächsten Schritt in einem nachfolgenden Extruderblock mit Weichmacher(n) sowie gegebenenfalls weiterem/n Additiv(en) per separater Zudosierung versetzt („geblendet“) und nachfolgend formgebend verarbeitet werden, dadurch gekennzeichnet, daß das Blenden (Mischen) gemeinsam mit dem Compoundieren (Homogenisieren/ Thermoplastifizieren) im Extruder der Maschine für die formgebende Verarbeitung erfolgt.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Zugabe der wasserlöslichen Polymere sowie gegebenenfalls von Additiv(en), vorzugsweise in fester Form, im Eingangsbereich des Extruders erfolgt und die Weichmacher und/oder weitere Additive dem Extrusionsraum an einem weiter in Kopfnähe liegenden Apparateteil, bei gegenüber dem Einzugsbereich erhöhter Temperatur, vorzugsweise per flüssiger Dosierung, zugeführt werden.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß – bezogen auf das Endprodukt – 60 bis 99 Gew.-% wasserlösliche(s) Polymer(e) mit 1 bis 35 Gew.-% Weichmacher(n) sowie 0 bis 50 Gew.-% weiteren Additiven geblendet werden.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß – bezogen auf das Endprodukt – 65 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 70 bis 92,5 Gew.-%, besonders bevorzugt 75 bis 91 Gew.-% und insbesondere 80 bis 89 Gew.-% wasserlösliche(s) Polymer(e) geblendet werden.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß – bezogen auf das Endprodukt – 1 bis 35 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 8 bis 25 Gew.-% und insbesondere 10 bis 20 Gew.-%, Weichmacher verblendet werden.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß – bezogen auf das Endprodukt – 0 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 15 Gew.-% und insbesondere 1,5 bis 9 Gew.-% weitere Additive verblendet werden.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß als wasserlösliche(s) Polymer(e), ein oder mehrerer Materialien aus der Gruppe (gegebenenfalls acetalisierter) Polyvinylalkohol (PVAL) und/oder PVAL-Copolymere, Polyvinylpyrrolidon, Polyethylenoxid, Polyethylenglykol, Gelatine, Cellulose und deren Derivate und/oder Copolymere sowie deren Mischungen, eingesetzt wird/werden.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß als wasserlösliche Polymere Polyvinylalkohole und/oder PVAL-Copolymere eingesetzt werden, deren Hydrolysegrad 70 bis 100 Mol-%, vorzugsweise 80 bis 90 Mol-%, besonders bevorzugt 81 bis 89 Mol-% und insbesondere 82 bis 88 Mol-% beträgt.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß als wasserlösliche Polymere Polyvinylalkohole und/oder PVAL-Copolymere eingesetzt werden, deren Molekulargewicht im Bereich von 3.500 bis 100.000 g mol^{-1} , vorzugsweise von 10.000 bis 90.000 g mol^{-1} , besonders bevorzugt von 12.000 bis 80.000 g mol^{-1} und insbesondere von 13.000 bis 70.000 g mol^{-1} liegt.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß als wasserlösliche Polymere Polyvinylalkohole und/oder PVAL-Copolymere eingesetzt werden, deren durchschnittlicher Polymerisationsgrad zwischen 80 und 700, vorzugsweise zwischen 150 und 400, besonders bevorzugt zwischen 180 bis 300 liegt und/oder deren Molekulargewichtsverhältnis MG(50%) zu MG(90%) zwischen 0,3 und 1, vorzugsweise zwischen 0,4 und 0,8 und insbesondere zwischen 0,45 und 0,6 liegt.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß als Weichmacher ein oder mehrere Materialien aus der Gruppe Glykol, Di-, Tri-, Tetra-, Penta-, Hexa-, Hepta-, Octa-, Nona-, Deca-, Undeca-, Dodecaethylenglycol, Glycerin, Neopentylglycol, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Mono-, Di-, Triglyceride, Tenside, insbesondere Niotenside, sowie deren Mischungen, eingesetzt wird/werden.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß als weitere Additive ein oder mehrere Materialien aus der Gruppe (vorzugsweise hochdisperse) Kieselsäure, Dispersionspulver, hochmolekulare Polyglycole, Stearinsäure—und/oder Stearinsäuresalze, und/oder aus der Gruppe der anorganischen Salze wie Natriumsulfat, Calciumchlorid und/oder aus der Gruppe der Inclusionsbildner wie Urea, Cyclodextrin und/oder aus der Gruppe der Superadsorber wie (vorzugsweise vernetzte) Polyacrylsäure und/oder deren Salze wie Cabloc 5066/CTF sowie deren Mischungen, eingesetzt wird/werden.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur des Extruders 60 bis 250°C, vorzugsweise 80 bis 220°C, besonders bevorzugt 100 bis 200°C, weiter bevorzugt 120 bis 190°C und insbesondere 130 bis 170°C beträgt.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß als Extruder ein Zweischnckenextruder eingesetzt wird.
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß der Extruder einen vorderen Abschnitt zum Blenden/Compoundieren, umfassend

Elemente zum Einziehen und/oder zum Fördern und/oder zum Kneten und/oder zum Mischen und/oder zum Flüssig- und/oder Festdosieren von weiterer/n Komponente(n) und/oder zur Entgasung und/oder zur Vermahlung, sowie einen hinteren Abschnitt zum Fördern und/oder Verdichten zur formgebenden Verarbeitung, vorzugsweise durch eine Düse, umfaßt.

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß die formgebende Verarbeitung durch Extrusion zu einer planen Folie erfolgt, die nachfolgend vorzugsweise durch Herstellung von Beuteln, Tiefziehen oder Kapselherstellung weiterverarbeitet wird.
18. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß die formgebende Verarbeitung durch Extrusion zu einem Kunststoffschlauch erfolgt, der nachfolgend vorzugsweise von einer geöffneten Blasform übernommen, nach Schließen der Blasform zu Behältern aufgeblasen sowie befüllt und verschlossen wird.
19. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß die formgebende Verarbeitung durch Extrusion in eine Spritzgußform (durch Spritzgießen) erfolgt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 02/13781

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B29B7/60 B29C47/10 C08J3/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B29B B29C C08J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 6 080 346 A (JACK RAYMOND LESLIE) 27 June 2000 (2000-06-27) the whole document ---	1,2,8, 12,14, 16,18
A	WO 97 00163 A (MINNESOTA MINING & MFG) 3 January 1997 (1997-01-03) page 7, line 14 - line 18; figure 1 ---	1,2
A	CH 372 581 A (DYNAMIT NOBEL AG) 15 October 1963 (1963-10-15) page 2, line 34 - line 37; figure ---	1,2
A	DE 20 25 778 A (SEKISUI KAGAKU KOGYO KK) 28 January 1971 (1971-01-28) page 17; figure 1 --- -/--	1,15



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the International filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

8 document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

11 April 2003

Date of mailing of the International search report

23/04/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Fageot, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 02/13781

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 711 904 A (HANDA PAWAN KUMAR ET AL) 27 January 1998 (1998-01-27) figure 1 -----	1,15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In International Application No

PCT/EP 02/13781

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6080346	A	27-06-2000	AT 177361 T	15-03-1999
			AU 686429 B2	05-02-1998
			AU 3184195 A	04-03-1996
			BR 9508516 A	23-12-1997
			CA 2194464 A1	15-02-1996
			CN 1154674 A ,B	16-07-1997
			CZ 9700266 A3	15-10-1997
			DE 69508253 D1	15-04-1999
			DE 69508253 T2	08-07-1999
			DK 773864 T3	27-09-1999
			EP 0773864 A2	21-05-1997
			ES 2129214 T3	01-06-1999
			WO 9604121 A2	15-02-1996
			GB 2291831 A ,B	07-02-1996
			GR 3030157 T3	31-08-1999
			HK 1001282 A1	31-08-2001
			JP 10503723 T	07-04-1998
			NZ 290885 A	26-06-1998
			SK 11297 A3	09-07-1997
WO 9700163	A	03-01-1997	AU 5792596 A	15-01-1997
			CA 2222645 A1	03-01-1997
			EP 0837766 A1	29-04-1998
			JP 11507881 T	13-07-1999
			WO 9700163 A1	03-01-1997
CH 372581	A	15-10-1963	DE 1048212 B	31-12-1958
			CH 390766 A	15-04-1965
DE 2025778	A	28-01-1971	BE 750944 A1	03-11-1970
			DE 2025778 A1	28-01-1971
			FR 2048811 A5	19-03-1971
			GB 1283265 A	26-07-1972
			US 3679788 A	25-07-1972
US 5711904	A	27-01-1998	AU 6843796 A	27-03-1997
			CA 2168282 A1	06-03-1997
			WO 9709162 A1	13-03-1997

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. nationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/13781

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 B29B7/60 B29C47/10 C08J3/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 B29B B29C C08J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 6 080 346 A (JACK RAYMOND LESLIE) 27. Juni 2000 (2000-06-27) das ganze Dokument ---	1,2,8, 12,14, 16,18
A	WO 97 00163 A (MINNESOTA MINING & MFG) 3. Januar 1997 (1997-01-03) Seite 7, Zeile 14 - Zeile 18; Abbildung 1 ---	1,2
A	CH 372 581 A (DYNAMIT NOBEL AG) 15. Oktober 1963 (1963-10-15) Seite 2, Zeile 34 - Zeile 37; Abbildung ---	1,2
A	DE 20 25 778 A (SEKISUI KAGAKU KOGYO KK) 28. Januar 1971 (1971-01-28) Seite 17; Abbildung 1 --- -/--	1,15

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

* A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

* E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

* L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

* O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

* P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

* T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

* X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

* Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

* &* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

11. April 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

23/04/2003

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Fageot, P

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/13781

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 5 711 904 A (HANDA PAWAN KUMAR ET AL) 27. Januar 1998 (1998-01-27) Abbildung 1 -----	1,15

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/13781

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 6080346 A	27-06-2000	AT 177361 T	15-03-1999
		AU 686429 B2	05-02-1998
		AU 3184195 A	04-03-1996
		BR 9508516 A	23-12-1997
		CA 2194464 A1	15-02-1996
		CN 1154674 A ,B	16-07-1997
		CZ 9700266 A3	15-10-1997
		DE 69508253 D1	15-04-1999
		DE 69508253 T2	08-07-1999
		DK 773864 T3	27-09-1999
		EP 0773864 A2	21-05-1997
		ES 2129214 T3	01-06-1999
		WO 9604121 A2	15-02-1996
		GB 2291831 A ,B	07-02-1996
		GR 3030157 T3	31-08-1999
		HK 1001282 A1	31-08-2001
		JP 10503723 T	07-04-1998
		NZ 290885 A	26-06-1998
		SK 11297 A3	09-07-1997
WO 9700163 A	03-01-1997	AU 5792596 A	15-01-1997
		CA 2222645 A1	03-01-1997
		EP 0837766 A1	29-04-1998
		JP 11507881 T	13-07-1999
		WO 9700163 A1	03-01-1997
CH 372581 A	15-10-1963	DE 1048212 B	31-12-1958
		CH 390766 A	15-04-1965
DE 2025778 A	28-01-1971	BE 750944 A1	03-11-1970
		DE 2025778 A1	28-01-1971
		FR 2048811 A5	19-03-1971
		GB 1283265 A	26-07-1972
		US 3679788 A	25-07-1972
US 5711904 A	27-01-1998	AU 6843796 A	27-03-1997
		CA 2168282 A1	06-03-1997
		WO 9709162 A1	13-03-1997